

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.

1300 I STREET, N. W.  
WASHINGTON, DC 20005-3315

202 • 408 • 4000  
FACSIMILE 202 • 408 • 4400

WRITER'S DIRECT DIAL NUMBER:

(202) 408-4020

September 8, 2000

ATTORNEY DOCKET NO.: 08137.0004

**Box Patent Application**  
**Assistant Commissioner for Patents**  
**Washington, D.C. 20231**

New U.S. Patent Application

Title: THIN FILM FORMING METHOD AND THIN FILM FORMING  
APPARATUS

being a **Continuation** of PCT International Application No. PCT/JP00/01233,  
filed March 2, 2000.

Inventors: Hiroshi SHINRIKI and Kenji MATSUMOTO

Sir:

We enclose the following papers for filing in the United States Patent and Trademark Office under 35 U.S.C. 111(a) as a **Continuation** application of PCT International Application No. PCT/JP00/01233, filed March 2, 2000, which claimed priority of Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.

The application, which is not in the English language is enclosed, for filing in the United States Patent and Trademark Office in connection with the above-referenced application in accordance with 37 C.F.R. §1.52(d) and §608.01 of the MPEP, Filing of Non-English Language Applications:

1. A check for \$730.00 representing a \$690.00 filing fee and \$40.00 for recording the Assignment.
2. Non-English Application - 26 pages, including 1 independent claim and 11 claims total.
3. Drawings - 9 sheets of drawings containing 12 figures.

09/08/00  
JC808 U.S. PTO

ATLANTA  
404 • 553 • 6400  
PALO ALTO  
650 • 849 • 6600

TOKYO  
011 • 813 • 3431 • 6943  
BRUSSELS  
011 • 322 • 646 • 0353

JC808 U.S. PTO  
09/657627  
09/08/00

4. Declaration and Power of Attorney.
5. Recordation Form Cover Sheet and Assignment to TOKYO ELECTRON LIMITED.
6. Certified copy of Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.
7. Information Disclosure Statement and Information Disclosure Citation, PTO 1449 with cited documents attached.

Applicants claim the right to priority based on Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.


An English translation of the non-English language papers will be filed in the U.S. Patent and Trademark Office within the required time period.

Please accord this application a serial number and filing date and record and return the Assignment to the undersigned.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional filing fees due and any other fees due under 37 C.F.R. § 1.16 or § 1.17 during the pendency of this application to our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

  
By: David W. Hill

David W. Hill  
Reg. No. 28,220

ERNEST F. CHAPMAN  
Reg. No. 25,961

DWH/FPD/rgm  
Enclosures

## 明 細 書

発明の名称

薄膜形成方法および薄膜形成装置

発明の背景

本発明は、鉛（Pb）とジルコニウム（Zr）とチタン（Ti）と酸素（O）からなる強誘電体膜であるPZTの薄膜を形成する薄膜形成方法および薄膜形成装置に関する。

強誘電体メモリ素子は、次世代の不揮発性メモリとして注目を集め、活発に研究開発がなされている。この強誘電体メモリ素子は、2つの電極の間に強誘電体膜を介在させた強誘電体キャパシタを用いてメモリセルとしたものである。強誘電体は、「自己分極」、つまり一度電圧を加えると、電圧をゼロにしても分極が残っているという特性を持っており、強誘電体メモリ素子はこれを利用した不揮発性メモリである。

このような強誘電体メモリ素子の強誘電体膜としては、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）膜が広く用いられている。

ここで、PZT薄膜を用いた強誘電体メモリ素子の構成に関して説明する。このメモリ素子は、図9に示すように、基本的には、シリコン基板901上に形成されたMOSトランジスタに、強誘電体膜からなるスタック型のキャパシタが接続されているものである。MOSトランジスタは、半導体基板901上にゲート絶縁膜902を介して形成されたゲート電極903と、ゲート電極903両脇に形成された拡散層であるソース・ドレイン904とから構成されている。また、キャパシタは、 $Pt/TiN$ からなる下部電極921と、下部電極921上に形成された、PZTからなる誘電体膜922と、誘電体膜922上に形成された $Ir/IrO_2$ からなる上部電極923とから構成されている。

また、層間絶縁膜905が、ゲート電極903を覆って形成され、また、層間絶縁膜905上には、この図9の断面には現れないビット線となる配線層906が形成され、配線層906上に層間絶縁膜907が形成されている。配線層90

6は、ソース・ドレイン904の一方に接続している。また、層間絶縁膜907上には、配線層908が形成され、この配線層908を覆うように形成された層間絶縁膜909上に、上述したキャパシタが形成されている。またキャパシタを構成する下部電極921が、層間絶縁膜905、907、909を貫通して形成されたスルーホール内に形成されたタングステン(W)からなるプラグ910により、ソース・ドレイン904の他方に接続している。

キャパシタ上には、キャパシタを覆うように絶縁膜911が形成され、絶縁膜911上には上部電極923に接続する配線層912が形成されている。

以上説明したように、PZTなどの強誘電体膜を用いる場合、強誘電体膜の形成は、集積回路のなるべく上層に配置するようにしている。これは、以下に示す理由による。

PZTは酸化物であるため、還元性雰囲気に晒されると還元されてしまい、PZTの強誘電特性が劣化してしまう。また、ドライエッチングなどの反応性の高い環境においても、やはり強誘電特性が劣化しやすい状態となる。

ところが、一般的な半導体装置の製造工程の中の特に初期段階で形成された部分は、後工程の水素アニールなどの還元性雰囲気に晒されやすい。また、配線パターン加工など、プラズマを用いる多くのドライプロセスがある。

一方、従来のDRAMのように、トランジスタの直上にキャパシタを配置する構成では、キャパシタの形成は半導体装置の初期段階に当たり、この上に配線構造などが形成されることになるため、キャパシタを構成するPZTの膜が、上述した特性が劣化しやすい環境となる多くのプロセスを経ることになる。

したがって、PZT薄膜をキャパシタに用いる強誘電体メモリ素子の場合、キャパシタを半導体装置の例えば多層配線構造の上などの上層に配置し、キャパシタ形成工程が半導体装置製造の後の方になるようにしている。

上記のように、キャパシタを配線構造の上層に配置するようにしているため、キャパシタを構成するPZT薄膜の形成は、450℃以下の温度で行うようにしている。これは、下層に配置されている配線構造は、一般にはアルミニウムなどの金属材料を用いているため、450℃を越える高温に耐えられないからである。

下層のアルミ配線の耐熱温度のことを考慮して、PZTの膜を450℃以下の

温度で形成する技術が提案されている。この P Z T の薄膜形成方法について説明すると、まず、5 m T o r r と低い圧力下で P b と T i の各有機金属原料ガスと、N<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> または N O<sub>2</sub> などの酸化ガスを、4 4 5 °C とした基板上に供給する。この有機金属 (M O) 原料を用いた化学気相成長 (C V D) 法により、基板上に、P b T i O<sub>3</sub> の結晶核を形成する。次いで、5 m T o r r と低い圧力を保ったまま、今度は、P b と Z r と T i との各有機金属原料ガスと、N<sub>2</sub>O などの酸化ガスを、4 4 5 °C とした基板上に供給する。すると、基板上にはすでに P b T i O<sub>3</sub> の結晶核が存在しているので、4 4 5 °C と低い温度であっても、P Z T の結晶が成長し、基板上にペロブスカイト結晶の P Z T 薄膜が形成できる。

しかしながら、従来では、基板全域に対して組成が均一な状態でPZT薄膜が形成できないという問題があった。このように、組成が均一な状態とならないと、形成されたPZT薄膜の強誘電特性が、形成された膜の中でばらついてしまう。形成した薄膜の組成のバラツキは、基板上へのMO原料ガスの供給が分子流状態でなされているためと考えられる。従来では、前述したように数mTorrと低い圧力下（高い真空状態）でMO原料ガスを供給していたが、高真空状態では、各MO原料ガスの流れは分子流状態となる。このように分子流状態では、各MO原料を基板上に均一に供給することが非常に困難である。

## 発明の要約

したがって、本発明の主目的は、組成が均一な薄膜形成方法および薄膜形成装置を提供するにある。

上記の課題を達成するため、本発明の薄膜形成方法は、基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロプスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、結晶核が形成された基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基板上に供給し、0.1 Torr以上とした圧力下で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロプスカイト結晶構造の強誘電体膜を基板上に形成する第2の工程とを備えるようにした。

この発明によれば、第2の工程では、圧力が0.1 Torr以上なので、有機金属原料ガスが中間流から粘性流の領域となった状態で供給される。

また、本発明の成膜装置は、成膜対象の基板が載置されて密閉可能な反応器と、この反応器内を所定の圧力に真空排気する排気手段と、鉛を含んだ有機金属化合物からなる鉛原料のガスとチタンを含んだ有機金属化合物からなるチタン原料のガスとを生成する第1の原料ガス生成手段と、鉛原料のガスとチタン原料のガスとジルコニウムを含んだ有機金属化合物からなるジルコニウム原料のガスとを生成する第2の原料ガス生成手段と、酸化ガスを生成する酸化ガス生成手段と、第2の原料ガス生成手段が生成するガスを希釈ガスで希釈する希釈手段と、第1の原料ガス生成手段が生成するガスと希釈手段で希釈されたガスとを反応器内の基板上に供給する原料ガス供給手段と、酸化ガス生成手段が生成する酸化ガスを反応器内の基板上に供給する酸化ガス供給手段とを備えたものである。

この発明によれば、希釈手段を備えるので、第2の原料ガス生成手段から原料ガス供給手段を経て反応室内に供給される原料ガスは、分圧が低い状態となる。このため、基板に到達する前の反応室内の気相中における原料ガスと酸化ガスとの反応の進行が抑制され、基板上で酸化反応が進行するようになるので、結晶状態の良好なPZT薄膜が基板上に形成される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、この発明の第1の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図2-Aは、この発明の実施例1における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図2-Bは、この発明の実施例1における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図3は、この発明の第2の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図4-Aは、この発明の実施例2における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図4-Bは、この発明の実施例2における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 5 は この発明の第 3 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 6-A は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 6-B は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 7 は 原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示す特性図である。

図 8 は、この発明の第 4 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 9 は 強誘電体メモリ素子の構成を示す断面図である。

#### 発明の詳細な説明

以下本発明の実施例を図を参照して説明する。

##### <実施例 1>

始めに、本発明の第 1 の実施例について説明する。本実施例 1 では、例えば、図 1 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 101 内に、ウエハステージ 102 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 103 を備えている。ウエハステージ 102 にはヒータ 102a が内蔵され、このヒータ 102a によりウエハステージ 102 上に載置されたウエハ 104 を加熱する。このウエハ 104 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。また、上記トランジスタの一部は、メモリセルを構成するものであり、これらトランジスタには接続するキャパシタの白金などからなる下部電極が、すでに形成されており、以降では、他の実施例を含めて下部電極上に容量絶縁膜となる P Z T 薄膜を形成する場合を例にして説明する。したがって、ウエハ上にガスを供給するということは、ウエハ上に形成されている白金などからなる下部電極上にガスを供給することを意味する。

上述したウエハ 104 が配置される反応器 101 内には、2 つの P b 原料生成部 105、106 と Z r 原料生成部 107 と T i 原料生成部 108 とから生成さ

れた各MO原料ガスが供給される。また、酸化ガス生成部109より $N_2O$ や $O_2$ などの酸化ガスが供給される。

まず、Pb原料生成部105には、Pb(DPM)<sub>2</sub>が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb原料生成部105より送り出されたPb原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)105aにより流量を制御されて気化器105bに輸送される。DPMは、「dipvaloyl metbanate  $C_{11}H_{19}O_2$ 」である。酢酸ブチル溶液が気化器105bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体とPb(DPM)<sub>2</sub>の気体とが、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。なお、気化された気体は、気化器105bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド103に輸送される。このキャリアガスは、原料ガスの濃度を低下する希釈ガスであり、気化器105bは、原料ガスを生成するとともに、原料ガスを希釈ガスで希釈する希釈手段としても機能する。

また、Pb原料生成部106には、Pb(DPM)<sub>2</sub>が用意され、これは170℃程度加熱されることで昇華し、Pbの原料ガスを生成する。また、Zr生成部107には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これは80℃程度に加熱されることで昇華し、Zrの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段107aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。同様に、Ti原料生成部108には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これは75℃程度に加熱されることで昇華し、Tiの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段108aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。

なお、酸化ガス生成部109から輸送される酸化ガスも、流量制御手段109aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。本実施例の場合、Pb原料生成部106とTi原料生成部108とで第1の原料ガス生成手段となり、Pb原料生成部105とZr生成部107とTi原料生成部108とで第2の原料ガス生成手段となる。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド103において混合されてから反応器101内に供給される。シャワーヘッド103の反応器101側には複数の



吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、複数の吐出ノズルによりウエハステージ102上に載置されたウエハ104上に均一に供給される。シャワーヘッド103の原料ガス系が、原料ガス供給手段となる。一方、シャワーヘッド103に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド103内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド103の反応器101側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。シャワーヘッド103の酸化ガス系が、酸化ガス供給手段となる。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ102上に載置されたウエハ104上で、各原料ガスと混合する。このようにすることで、シャワーヘッド内103においては、各原料ガスと酸化ガスとが混ざることがない。したがって、シャワーヘッド103内で原料ガスと酸化ガスとが反応して反応生成物を生成してしまうことを抑制できるので、各原料ガスを安定してウエハ104上に供給できるようになる。

また、反応器101には、コールドトラップ110、圧力制御手段111を介して真空ポンプ112が連通され、これらで排気手段を構成している。反応器101内は、圧力制御手段111に制御された中で、真空ポンプ112により減圧状態が得られるように構成されている。減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ110により、反応器101内より排出される低温で液化もしくは固化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例1では、以下に示すようにして、ウエハ104上にPZTの薄膜を形成するようにした。

始めに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核をウエハ104上に形成した。

まず、ウエハステージ102上にウエハ104を載置し、ヒータ102aによりウエハ104を400~450℃の範囲とした。また、真空ポンプ112により排気するなどにより、反応器101内の真空度（圧力）を0.001~0.01 Torrとした。

つぎに、ウエハ104上に酸化ガスであるN<sub>2</sub>Oを供給し、次いで、Pb原料生成部106から、Pb(DPM)<sub>2</sub>を昇華させたガス（Pb原料ガス）を0.4sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送し、シャワーヘッド103よりウエハ104上に供給し、ウエハ104表面にPbOを吸着させる。その後、N<sub>2</sub>O

とPb原料ガスとの供給を継続した状態で、Ti原料生成部108からTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>を昇華させたガス(Ti原料ガス)を、0.3sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送し、シャワーヘッド103でPb原料ガスと混合してウエハ104上に供給した。酸化ガスであるN<sub>2</sub>Oは、6sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送した。以上のように、シャワーヘッド103に輸送されたTi原料ガスは、シャワーヘッド103内でPb原料ガスと混合されて反応器101内のウエハ104上に供給される。一方、N<sub>2</sub>Oは、このシャワーヘッド103においては原料ガスと混合されることなく、反応器101内のウエハ104上に供給される。

この結果、本実施例1では、反応器101内の圧力を0.01~0.001 Torr程度と高真空の状態、加熱されているウエハ104上にPbTiO<sub>3</sub>の結晶核を形成した。この結晶核の形成は約50秒間行った。

この核形成に引き続き、以下に示すようにしてPZT薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ104の加熱温度は同一の状態に保持する。反応器101内の真空度は、0.1 Torrと低真空の状態とした。この状態で、Pb原料生成部106からのPb原料ガスの生成を停止し、Pb原料生成部105からの生成に切り換えた。より詳細に示すと、Pb原料生成部105より、Pb(DPM)<sub>2</sub>が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段105aで所定流量に流量制御して気化器105bに輸送し、酢酸ブチルとともに溶解しているPb(DPM)<sub>2</sub>を気化器105bで気化する。これらにヘリウムガスを流量「250sccm」で添加してシャワーヘッド103に輸送した。このとき、気化器105bより輸送されるPb原料ガス、すなわち気化したPb(DPM)<sub>2</sub>の輸送流量は、標準状態で「0.4sccm」程度となるようにした。なお、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「27sccm」程度となっている。

また、Ti原料ガスは、「0.35sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。

加えて、新たにZr原料ガスをウエハ104上に供給するようにした。ここでは、Zr生成部107からZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガスを「0.3sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。この結果、シャワーヘッド1

03内では、Pb原料ガスとTi原料ガスに加え、新たに、酢酸ブチルとヘリウムおよび、Zr原料ガスが混合されることになる。ウエハ104上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、N<sub>2</sub>Oも供給される。

このとき、反応器101内のウエハ104上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.4 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000141 \text{ Torr}$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.3 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000105 \text{ Torr}$ となっており、Zr原料ガスであるZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.35 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000123 \text{ Torr}$ となっている。

このように、本実施例1では、核形成をした後では、反応器101内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして供給することで、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ104上には、すでに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ104上にペロブスカイト結晶構造のPZT薄膜が形成された。本実施例1では、PZT薄膜の形成において、反応器101内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器101内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例1によれば、ウエハ104上に供給した各ガスは、シャワーヘッド103を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ104上に組成が均一な状態でPZT薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成したPZT薄膜と比較した結果を図2-Aとず2-Bに示す。まず、図2-Aは、形成されたPZT膜におけるPb/(Zr+Ti)比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図2-Aのグラフの縦軸は、Pb/(Zr+Ti)比を示している。また、図2-Bは、形成されたPZT膜におけるZr/Ti比のウエハ内のバラツキを示している。すな

わち、図 2-B のグラフの縦軸は、 $Zr/Ti$  を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された PZT 膜の結果を示している。

図 2-A と図 2-B に示す結果から明らかなように、本実施例 1 によれば、PZT のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、上記実施例 1 においては、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスをを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスをを用いても良く、また、窒素ガスをを用いるようにしても良い。

#### <実施例 2>

つぎに、本発明の第 2 の実施例について説明する。本実施例 2 では、例えば、図 3 に示すような成膜装置を用いて PZT の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 301 内に、ウエハステージ 302 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 303 を備えている。ウエハステージ 302 にはヒータ 302a が内蔵され、このヒータ 302a によりウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 を加熱する。このウエハ 304 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例 1 とほぼ同様である。

反応器 301 内には、Pb 原料生成部 305、Zr 原料生成部 306、チタン原料生成部 307 から生成された各 MO 原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部 308 より  $N_2O$  や  $O_2$  などの酸化ガスが供給されるように構成されている。まず、Pb 原料生成部 305 には、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb 原料生成部 305 より送り出された Pb 原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 305a により流量を制御されて気化器 305b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 305b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と Pb (DPM)<sub>2</sub> の

気体とが、シャワーヘッド 303 を介して反応器 301 内に供給される。なお、酸化された各気体は、酸化器 305b においてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド 303 に輸送される。

また、Zr 生成部 306 には、Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> が用意され、これは加熱されることで昇華して、Zr の原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段 306a により流量を制御され、シャワーヘッド 303 を介して反応器 301 内に供給される。

同様に、Ti 原料生成部 307 には、Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> が用意され、これも加熱されることで昇華して、Ti の原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段 307a により流量を制御され、シャワーヘッド 303 を介して反応器 301 内に供給される。本実施例の場合、Pb 原料生成部 305 と Ti 原料生成部 305 とで第 1 の原料ガス生成手段となり、Pb 原料生成部 305 と Zr 生成部 306 と Ti 原料生成部 307 とで第 2 の原料ガス生成手段となる。

なお、酸化ガス生成部 308 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 308a により流量を制御され、シャワーヘッド 303 を介して反応器 301 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 303 において混合されてから反応器 301 内に供給される。シャワーヘッド 303 の反応器 301 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド 303 の複数の吐出ノズルによりウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 303 に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド 303 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 303 の反応器 301 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器 301 には、コールドトラップ 310、圧力制御手段 311 を介して真空ポンプ 312 が連通されている。反応器 301 内は、圧力制御手段 311 に制御された中で、真空ポンプ 312 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 301 内の減圧状態は、例えば、0.001～10 Torr 程

度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 310 により、反応器 301 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例 2 では、以下に示すようにして、ウエハ 304 上に PZT の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $PbTiO_3$  の結晶核をウエハ 304 上に形成した。

まず、ウエハステージ 302 上にウエハ 304 を載置し、ヒータ 302a によりウエハ 304 を  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  の範囲とした。また、真空ポンプ 312 により排気するなどにより、反応器 301 内の真空度を  $0.1\text{ Torr}$  とした。

つぎに、ウエハ 304 上に酸化ガスである  $N_2O$  を供給したあと、以下に示すことにより Pb 原料ガスを供給した。Pb 原料生成部 305 より、 $Pb(DP\text{M})_2$  が  $0.1$  モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 305a で  $0.15\text{ g/min}$  に流量制御して気化器 305b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している  $Pb(DP\text{M})_2$  を気化器 305b で気化する。これらにヘリウムガスを流量「 $250\text{ sccm}$ 」で添加してシャワーヘッド 303 に輸送し、シャワーヘッド 303 よりウエハ上に Pb 原料ガスを供給した。このとき、気化器 305b より輸送される Pb 原料ガス、すなわち気化した  $Pb(DP\text{M})_2$  の輸送流量は標準状態で「 $0.35\text{ sccm}$ 」程度となる。また、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「 $27\text{ sccm}$ 」程度となっている。 $N_2O$  は、「 $6\text{ sccm}$ 」の流量でシャワーヘッド 303 に輸送した。

酸化ガスの供給と Pb 原料ガスの供給とを所定時間行ったら、これらガスの供給を継続した状態で、Ti 原料生成部 307 から  $Ti(O-i-Pr)_4$  を昇華させたガス (Ti 原料ガス) を「 $0.31\text{ sccm}$ 」の流量でシャワーヘッド 303 に輸送する。この結果、シャワーヘッド 303 に輸送された Pb 原料ガスと Ti 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド 303 内で混合されて反応器 301 内のウエハ 304 上に供給される。一方、 $N_2O$  は、このシャワーヘッド 303 においては原料ガスと混合されることなく、反応器 301 内のウエハ 304 上に供給される。

このとき、反応器 301 内のウエハ 304 上では、Pb 原料ガスである  $Pb(DP\text{M})_2$  の分圧は、 $0.1\text{ Torr} \times \{0.35 / (0.35 + 27 + 25$

$0 + 6 + 0.31\}$   $\approx 0.000123 \text{ Torr}$  となる。また、Ti 原料ガスである Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.31 / (0.35 + 27 + 250 + 6 + 0.31)\} \approx 0.000109 \text{ Torr}$  となる。

このように、本実施例 2 では、反応器 301 内の圧力は  $0.1 \text{ Torr}$  程度と低真空であるが、ウエハ 304 上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としているので、加熱されているウエハ 304 上には、PbTiO<sub>3</sub> の結晶核が形成されるようになる。この結晶核の形成は、約 50 秒間行った。

つぎに、核形成に引き続き、以下に示すようにして PZT 薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ 304 の加熱温度および反応器 301 内の真空度は同一の状態を保持したまま、新たに Zr 原料ガスをウエハ 304 上に供給するようにした。ここでは、Zr 生成部 306 から Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> を昇華させたガスを「 $0.33 \text{ sccm}$ 」の流量でシャワーヘッド 303 に輸送した。この結果、シャワーヘッド 303 内では、Pb 原料ガスと Ti 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムに加え、Zr 原料ガスも混合されることになる。ウエハ 304 上には、Pb 原料ガスと Ti 原料ガスと Zr 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、N<sub>2</sub>O も供給される。

このとき、反応器 301 内のウエハ 304 上では、Pb 原料ガスである Pb (DPM)<sub>2</sub> の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.35 / (0.35 + 27 + 250 + 0.31 + 0.33 + 6)\} \approx 0.000123 \text{ Torr}$  となっており、また、Ti 原料ガスである Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> の分圧は  $0.000109 \text{ Torr}$  となっており、Zr 原料ガスである Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> の分圧は  $0.000116 \text{ Torr}$  となっている。

このように、本実施例 2 では、反応器 301 内の圧力は  $0.1 \text{ Torr}$  程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして加えることで、ウエハ上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ 304 上には、すでに、PbTiO<sub>3</sub> の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ 304 上にペロブスカイト結晶構造の PZT 薄膜が形成された。本実施例 2 では、PZT 薄膜の形成において、反応器 301 内の真空度を  $0.1 \text{ Torr}$  と低真空状態としているので、





表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例1、2とほぼ同様である。

反応器501内には、Pb原料生成部505、Zr原料生成部506、チタン原料生成部507から生成された各MO原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部508よりN<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、Pb原料生成部505には、Pb(DPM)<sub>2</sub>が用意され、これを加熱して昇華させることで、Pbの原料ガスを生成させるようにしている。生成された各原料ガスは、流量制御手段505aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

また、Zr生成部506には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これを加熱されることで昇華して、Zrの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段506aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

同様に、Ti原料生成部507には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これも加熱されることで昇華して、Tiの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段507aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

なお、酸化ガス生成部508から生成される酸化ガスも、流量制御手段508aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド503において混合されてから反応器501内に供給される。シャワーヘッド503の反応器501側には、複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド503の複数の吐出ノズルによりウエハステージ502上に載置されたウエハ504上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド503に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド503内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド503の反応器501側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ502上に載置されたウエハ504上で各原料ガスと混合する。

本実施例3で用いる成膜装置では、希釈ガス生成部509を新たに備え、流量制御手段509aにより流量制御した状態で、ヘリウムなどの不活性ガスからなる希釈ガスをシャワーヘッド503に輸送するようにした。また、この希釈ガスは、シャワーヘッド503において、原料ガスと混合されて反応室501内に供給するようにした。

また、反応器501には、コールドトラップ510、圧力制御手段511を介して真空ポンプ512が連通されている。反応器501内は、圧力制御手段511に制御された中で、真空ポンプ512により減圧状態が得られるように構成されている。反応器501内の減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ510により、反応器501内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例3では、以下に示すようにして、ウエハ504上にPZTの薄膜を形成するようにした。

始めに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核をウエハ504上に形成した。

まず、ウエハステージ502上にウエハ504を載置し、ヒータ502aによりウエハ504を400~450℃の範囲とした。また、真空ポンプ512により排気するなどにより、反応器501内の真空度を0.1 Torrとした。

上記設定状態において、はじめに、ウエハ504上に酸化ガスであるN<sub>2</sub>Oを供給し、この後、Pb原料生成部505より、Pb(DPM)<sub>2</sub>を170℃に加熱することで昇華させたPb原料ガスを、流量「0.4 sccm」でシャワーヘッド503に輸送してウエハ504上に供給した。なお、N<sub>2</sub>Oは、流量「5 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。

酸化ガスの供給とPb原料ガスの供給とを所定時間行った後、これらガスの供給を継続した状態で、Ti原料生成部507からTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>を80℃に加熱することで昇華させたTi原料ガスを、流量「0.3 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。加えて、本実施例3では、希釈ガス生成部509より、希釈ガスとして窒素ガスを流量「250 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。

以上のことにより、シャワーヘッド503に輸送されたPb原料ガスとTi原

料ガスおよび希釈ガスが、シャワーヘッド503内で混合されて反応器501内のウエハ504上に供給される。一方、 $N_2O$ は、このシャワーヘッド503においては原料ガスと混合されることなく、反応器501内のウエハ504上に供給される。

このとき、反応器501内のウエハ504上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.4 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5)\} \approx 0.000156 \text{ Torr}$ となる。また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.3 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5)\} \approx 0.000117 \text{ Torr}$ となる。

このように、本実施例3では、反応器501内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、希釈ガスを加えることでウエハ上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としているので、加熱されているウエハ504上には、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるようになる。この結晶核の形成は、約50秒間行った。

つぎに、核形成に引き続き、以下に示すようにしてPZT薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ504の加熱温度および反応器501内の真空度は同一の状態を保持したまま、新たにZr原料ガスをウエハ504上に供給するようにした。ここでは、Zr生成部506からZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガス(Zn原料ガス)を、流量「0.3 sccm」でシャワーヘッド303に輸送した。また、Ti原料ガスの輸送流量を、「0.35 sccm」とした。

この結果、シャワーヘッド303内では、Pb原料ガスとTi原料ガスおよび希釈ガスに加え、Zr原料ガスも混合されることになる。ウエハ304上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび希釈ガスとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、 $N_2O$ も供給される。

このとき、反応器301内のウエハ304上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.4 / (0.4 + 0.35 + 0.3 + 250 + 5)\} \approx 0.000156 \text{ Torr}$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は0.000137 Torrとなっており、Zr原料ガスであるZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は0.000117 Torrとなっている。

このように、本実施例 3 では、反応器 301 内の圧力は 0.1 Torr 程度と低真空であるが、成膜に関与しない窒素ガスを希釈ガスとして加えることで、ウエハ上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ 304 上には、すでに、 $PbTiO_3$  の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ 304 上にペロブスカイト結晶構造の PZT 薄膜が形成された。

本実施例 3 では、PZT 薄膜の形成において、反応器 301 内の真空度を 0.1 Torr と低真空状態としているので、反応器 301 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例 3 によれば、ウエハ 304 上に供給した各ガスは、シャワーヘッド 303 を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ 304 上に組成が均一な状態で PZT 薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成した PZT 薄膜と比較した結果を図 6 に示す。まず、図 6-A は、形成された PZT 膜における  $Pb/(Zr+Ti)$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 6-A のグラフの縦軸は、 $Pb/(Zr+Ti)$  比を示している。また、図 6-B は、形成された PZT 膜における  $Zr/Ti$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 6-B のグラフの縦軸は、 $Zr/Ti$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された PZT 膜の結果を示している。

図 6-A および図 6-B に示す結果から明らかなように、本実施例 3 においても、PZT のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、本実施例 3 でも、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

ところで、上述した実施例 1～3 に示した本発明の薄膜形成方法では、PZT の薄膜を形成する段階においては、0.1 Torr 程度と低真空の状態としてい

るため、反応機内に原料ガスなど原料ガスをより多く供給することが可能となる。このようにより多くの原料ガスを送り込むことができるので、P Z Tの成膜速度を向上させることができる。

図7は、原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示すものであり、これらから明らかなように、原料ガスの供給量を増加させることで、成膜速度を増加させることができる。

#### <実施例4>

つぎに、本発明の第4の実施例について説明する。本実施例4では、例えば、図8に示すような成膜装置を用いてP Z Tの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器801内に、ウエハステージ802を備え、またこれに対向してシャワーヘッド803を備えている。ウエハステージ802にはヒータ802aが内蔵され、このヒータ802aによりウエハステージ802上に載置されたウエハ804を加熱する。このウエハ804は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例1とほぼ同様である。

反応器801内には、結晶核原料生成部805、結晶膜原料生成部806から生成された各MO原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部808から生成された $N_2O$ や $O_2$ などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、結晶核原料生成部805には、 $Pb(DPM)_2$ と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ が溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。結晶核原料生成部805より送り出されたPb原料とTi原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)805aにより流量を制御されて気化器805bに輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器805bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体と $Pb(DPM)_2$ の気体と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド803を介して反応器801内に供給される。なお、気化された各気体は、気化器805bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド803に輸送される。

また、結晶膜原料生成部806には、 $Pb(DPM)_2$ と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ と $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。

結晶膜原料生成部 806 より送り出された Pb 原料と Ti 原料 Zr 原料とが溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 806a により流量を制御されて気化器 806b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 806b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と Pb (DPM)<sub>2</sub> の気体と Ti (i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> の気体と Zr (t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

なお、酸化ガス生成部 808 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 808a により流量を制御され、シャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 803 から反応器 801 内に供給される。シャワーヘッド 803 の反応器 801 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド 803 の複数の吐出ノズルによりウエハステージ 802 上に載置されたウエハ 804 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 803 に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド 803 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 803 の反応器 801 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 802 上に載置されたウエハ 804 上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器 801 には、コールドトラップ 810、圧力制御手段 811 を介して真空ポンプ 812 が連通されている。反応器 801 内は、圧力制御手段 811 に制御された中で、真空ポンプ 812 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 801 内の減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 810 により、反応器 801 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

つぎに、以上に説明した装置を用いた PZT の薄膜形成に関して説明する。

始めに、PbTiO<sub>3</sub> の結晶核をウエハ 804 上に形成する。

まず、ウエハステージ 802 上にウエハ 804 を載置し、ヒータ 802a によりウエハ 804 を 400~450℃ の範囲とする。また、真空ポンプ 812 により排気するなどにより、反応器 801 内の真空度を 0.1 Torr とする。

一方、結晶核原料生成部 805 より、Pb 原料と Ti 原料とが溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 805a で所定流量に制御して気化器 805b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している各原料料を気化器 805b で気化する。これらにヘリウムガスを所定流量添加してシャワーヘッド 803 に輸送する。

以上のことにより、予め混合された状態で、シャワーヘッド 803 に輸送された Pb 原料ガスと Ti 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド 803 から均一な状態で反応器 801 内のウエハ 804 上に供給される。一方、 $N_2O$  は、このシャワーヘッド 803 においては原料ガスと混合されることなく、反応器 801 内のウエハ 804 上に供給される。また、本実施例 4 においても、反応器 801 内の圧力を 0.1 Torr 程度と低真空としてあるが、前述した実施例 2 と同様に供給している各原料ガスの分圧を低い状態とすれば、加熱されているウエハ 804 上には、 $PbTiO_3$  の結晶核が形成できる。

つぎに、核形成に引き続き、以下に示すようにして PZT 薄膜の形成を行う。

まず、ウエハ 804 の加熱温度および反応器 801 内の真空度は同一の状態を保持したまま、今度は、結晶膜原料生成部 806 より Pb 原料と Ti 原料と Zr 原料とが溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 806a で所定流量に制御して気化器 806b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している各原料料を気化器 806b で気化する。これらにヘリウムガスを所定流量添加してシャワーヘッド 803 に輸送する。

以上のことにより、予め混合された状態で、シャワーヘッド 803 に輸送された Pb 原料ガスと Ti 原料ガスと Zr 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド 803 から均一な状態で反応器 801 内のウエハ 804 上に供給される。一方、 $N_2O$  は、このシャワーヘッド 803 においては原料ガスと混合されることなく、反応器 801 内のウエハ 804 上に供給される。この結果、シャワーヘッド 803 からは、Pb 原料ガスと Ti 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムに加え、Zr 原料ガスも混合された状態で、ウエハ 804 上に各原料ガスが供給される。なお、原料ガスとは別に、 $N_2O$  も供給される。

また、本実施例 4 においても、反応器 801 内の圧力を 0.1 Torr 程度と低真空としてあるが、前述した実施例 2 と同様に供給している各原料ガスの分圧

を低い状態とすれば、形成された結晶核を種として、ウエハ804上にペロブスカイト結晶構造のPZT薄膜が形成される。本実施例4でも、PZT薄膜の形成において、反応器801内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器801内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

また、本実施例4によれば、各原料ガスが予め混合された状態でシャワーヘッド803に輸送されるので、ウエハ804上に組成が均一な状態でPZT薄膜が形成できる。

なお、本実施例4においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の100倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

以上説明したように、この発明では、第2の工程では、各有機金属原料ガスなどが、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。このように圧力の高い状態であっても、各有機金属原料ガスは、希釈ガスで希釈して供給するので、基板（ウエハ）上に供給された各原料ガスの基板上での分圧は0.01 Torrに満たない低い値となっている。すなわち、第2の工程では、高真空中で成膜しているような状態となっている。この結果、本発明によれば、各有機金属原料などを基板上に均一に供給できるようになるため、DRAMのキャパシタ誘電体膜などに用いられるPZTのペロブスカイト結晶膜が、450℃以下の低温で均一に形成できる。



## 請求の範囲

1. 基板上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、

前記結晶核が形成された前記基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給し、0.1 Torr以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を前記基板上に形成する第2の工程と

を備えた

ことを特徴とする薄膜形成方法。

2. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torrとした圧力下で鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

3. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torrとした圧力下で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

4. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.1 Torr以上とした圧力下で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基



鉛を含んだ有機金属化合物からなる鉛原料のガスとチタンを含んだ有機金属化合物からなるチタン原料のガスとを生成する第 1 の原料ガス生成手段と、

前記鉛原料のガスと前記チタン原料のガスとジルコニウムを含んだ有機金属化合物からなるジルコニウム原料のガスとを生成する第 2 の原料ガス生成手段と、

酸化ガスを生成する酸化ガス生成手段と、

前記第 2 の原料ガス生成手段が生成するガスを希釈ガスで希釈する希釈手段と、

前記第 1 の原料ガス生成手段が生成するガスと前記希釈手段で希釈されたガスとを前記反応器内の基板上に供給する原料ガス供給手段と、

前記酸化ガス生成手段が生成する酸化ガスを前記反応器内の基板上に供給する酸化ガス供給手段と

を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

11. 請求の範囲第 10 項において、

前記排気手段は、前記反応器内を 0.001 Torr 以下に真空排気すること  
ができるものであることを特徴とする薄膜形成装置。

## 要約書

反応器 101 内の真空度は、0.1 Torr と低真空の状態とし、この状態で、Pb 原料生成部 105 より、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 105 a で所定流量に流量制御して気化器 105 b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している Pb (DPM)<sub>2</sub> を気化器 105 b で気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド 103 に輸送することで、反応器 101 内のウエハ 104 上に、各々の分圧を低くした状態で各原料ガスを供給する。

008060\* 29/5960

図 1

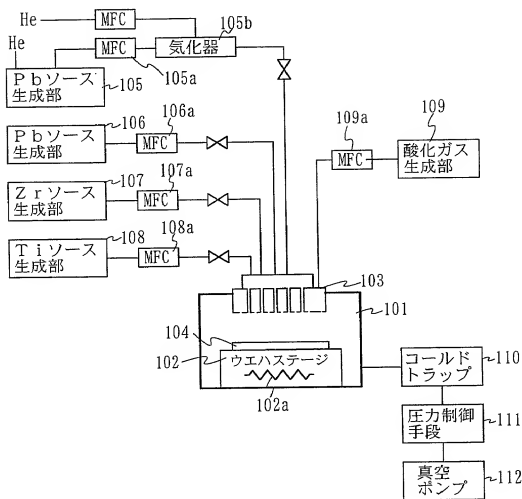


図 2 - A

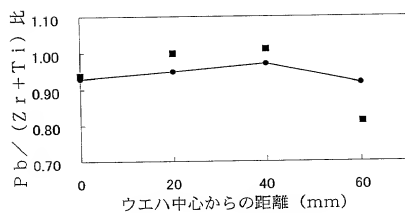


図 2 - B

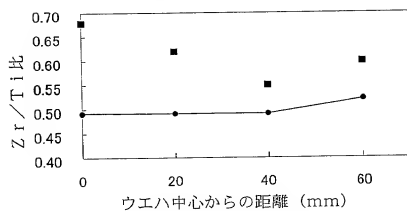


图 3

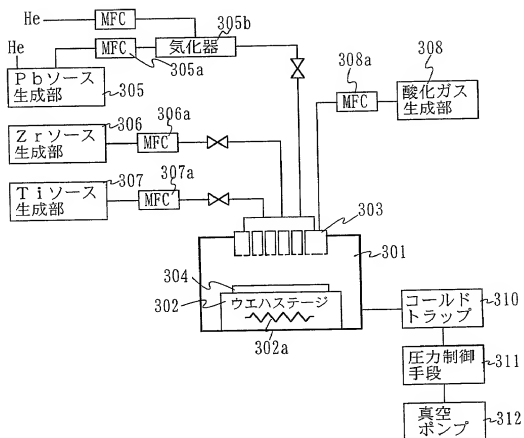


図 4 - A

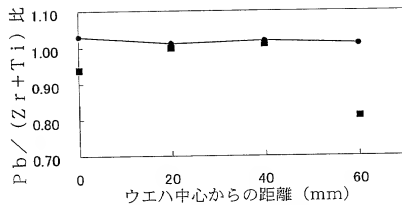


図 4 - B

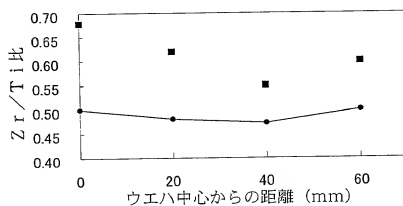




図 5

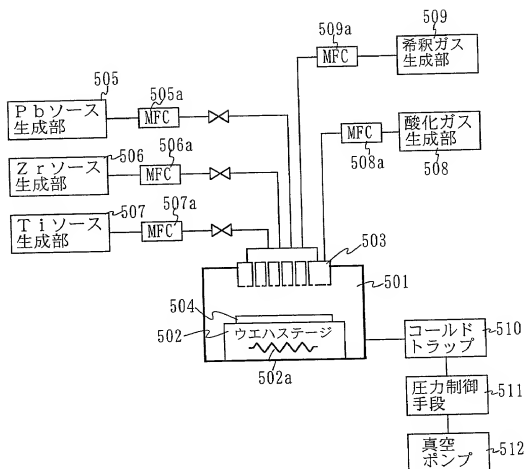


図 6 - A

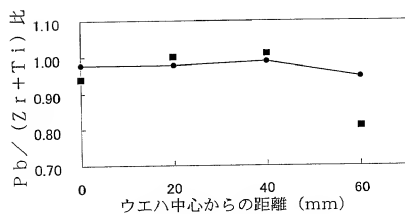


図 6 - B

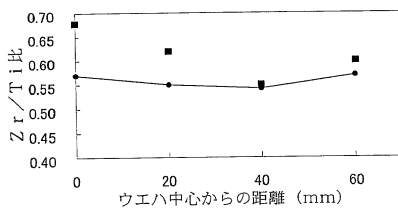


図 7

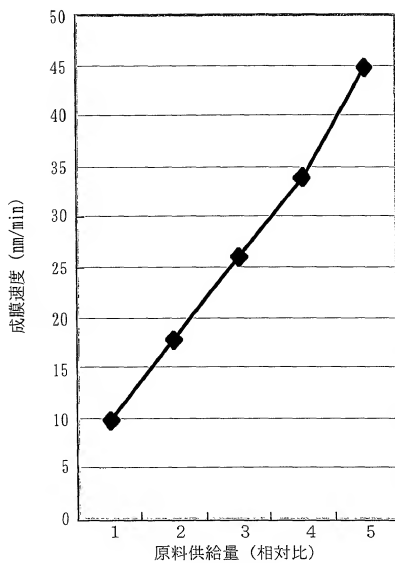


図 8

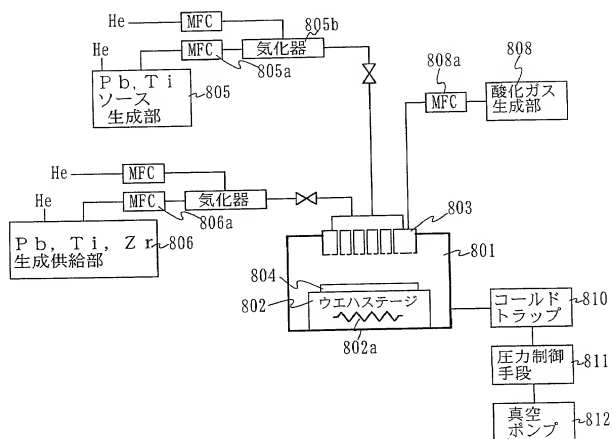
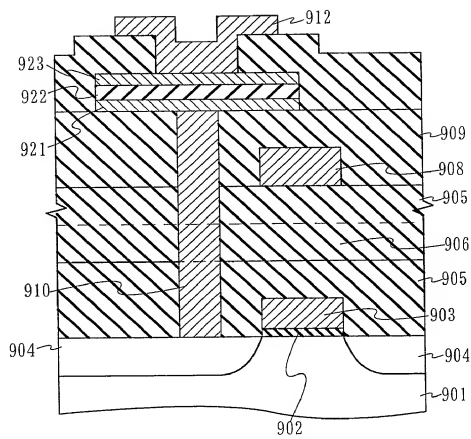


图 9



DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

As a below named inventor, I hereby declare that: my residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name; I believe I am the original, first, and sole inventor (If only one name is listed below) or an original, first, and joint inventor (If plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled: Thin Film Forming Apparatus

Thin Film Forming Apparatus the specification of which is attached and/or of which was filed on \_\_\_\_\_ as United States Application Serial No. \_\_\_\_\_ or PCT International Application No. \_\_\_\_\_ and was amended on \_\_\_\_\_ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above. I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR § 1.56.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or § 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or § 365(a) of any PCT International application(s) designating at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or any PCT International application(s) having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed:

Country	Application Number	Date of Filing	Priority Claimed Under 35 U.S.C.
Japan	066552/1999	March 12, 1999	<input checked="" type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. § 119(e) of any United States provisional application(s) listed below:

Application Number	Date of Filing

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. § 120 of any United States application(s) or § 365(c) of any PCT International application(s) designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application(s) in the manner provided by the first paragraph of 35 U.S.C. § 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR § 1.56 which became available between the filing date of the prior application(s) and the national or PCT International filing date of this application:

Application Number	Date of Filing	Status (Patented, Pending, Abandoned)
PCT/JP00/01233	March 2, 2000	Pending

I hereby appoint the following attorney and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected herewith: FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P., Douglas B. Henderson, Reg. No. 20,291; Ford F. Farabow, Jr., Reg. No. 20,630; Arthur S. Garrett, Reg. No. 20,338; Donald R. Dunner, Reg. No. 19,073; Brian G. Brunsvold, Reg. No. 22,593; Tipton D. Jennings IV, Reg. No. 20,645; Jerry D. Volght, Reg. No. 23,020; Laurence R. Hefter, Reg. No. 20,827; Kenneth E. Payne, Reg. No. 23,098; Herbert H. Mintz, Reg. No. 26,691; C. Larry O'Rourke, Reg. No. 26,014; Albert J. Santorelli, Reg. No. 22,610; Michael C. Elmer, Reg. No. 25,857; Richard H. Smith, Reg. No. 20,609; Stephen L. Peterson, Reg. No. 26,325; John M. Romary, Reg. No. 26,331; Bruce C. Zotter, Reg. No. 27,680; Dennis P. O'Relley, Reg. No. 27,932; Allen M. Sokal, Reg. No. 26,695; Robert D. Balesky, Reg. No. 25,387; Richard L. Stroup, Reg. No. 28,478; David W. Hill, Reg. No. 28,220; Thomas L. Irving, Reg. No. 28,619; Charles E. Lipsey, Reg. No. 28,165; Thomas W. Winland, Reg. No. 27,605; Basil J. Lewris, Reg. No. 28,818; Martin B. Fuchs, Reg. No. 28,508; E. Robert Yoches, Reg. No. 30,120; Barry W. Graham, Reg. No. 29,924; Susan Haberman Griffin, Reg. No. 30,907; Richard B. Racine, Reg. No. 30,415; Thomas H. Jenkins, Reg. No. 30,857; Robert E. Converse, Jr., Reg. No. 27,432; Clair X. Mullen, Jr., Reg. No. 30,348; Christopher P. Foley, Reg. No. 31,354; John C. Paul, Reg. No. 30,413; Roger D. Taylor, Reg. No. 28,992; David M. Kelly, Reg. No. 30,953; Kenneth J. Meyers, Reg. No. 25,146; Carol P. Elinaud, Reg. No. 32,220; Walter Y. Boyd, Jr., Reg. No. 31,738; Steven M. Anzalone, Reg. No. 32,095; Jean B. Fordis, Reg. No. 32,984; Barbara C. McCurdy, Reg. No. 32,120; James K. Hammond, Reg. No. 31,964; Richard V. Burgillan, Reg. No. 31,744; J. Michael Jakes, Reg. No. 32,824; Thomas W. Banks, Reg. No. 32,719; Christopher P. Isaac, Reg. No. 32,616; Bryan C. Diner, Reg. No. 32,409; M. Paul Barker, Reg. No. 32,013; Andrew Chanho Sonu, Reg. No. 33,457; David S. Forman, Reg. No. 33,694; Vincent P. Kovalick, Reg. No. 32,867; James W. Edmondson, Reg. No. 33,871; Michael R. McGurk, Reg. No. 32,045; Joann M. Neth, Reg. No. 36,363; Gerson S. Panlitz, Reg. No. 33,751; Cheri M. Taylor, Reg. No. 33,216; Charles E. Van Horn, Reg. No. 40,266; Linda A. Wadler, Reg. No. 33,218; Jeffrey A. Berkowitz, Reg. No. 36,743; Michael R. Kelly, Reg. No. 33,921; and James B. Monroe, Reg. No. 33,971; and \_\_\_\_\_ Please address all correspondence to FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P. 1300 I Street, N.W., Washington, D.C. 20005, Telephone No. (202) 408-4000.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Full Name of First Inventor	Hiroshi Shinriki	Inventor's Signature	<i>Hiroshi Shinriki</i>	Date	August 24, 2000
Residence	Chiba, Japan			Citizenship	Japan
Post Office Address	30-10, Nakaicho 2-chome, Matsudo-shi, Chiba 270-2242, Japan				

Listing of Inventors Continued on Page 2 hereof. ☒ Yes ☐ No

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.

July 1999

Full Name of Second Inventor	Kenji Matsumoto	Inventor's Signature	<i>Kenji Matsumoto</i>	Date	August 24, 2000
Residence	Yamanashi, Japan			Citizenship	Japan
Post Office Address	Room 207, Flower Heights, 1250-2, Ryuuou, Ryuuoucho, Nakakoma-gun, Yamanashi 400-0118, Japan				
Full Name of Third Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Fourth Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Fifth Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Sixth Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Seventh Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Eighth Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					
Full Name of Ninth Inventor	Inventor's Signature			Date	
Residence				Citizenship	
Post Office Address					